





**RECURSIVE REFLECTING ARTICLE FOR CUBE CORNER**

**Patent number:** JP6250006  
**Publication date:** 1994-09-09  
**Inventor:** JIEEMUZU KAACHISU KODARE  
**Applicant:** MINNESOTA MINING & MFG  
**Classification:**  
- international: **G02B5/124; G02B5/12; (IPC1-7): G02B5/124**  
- european: **G02B5/124**  
**Application number:** JP19940012748 19940204  
**Priority number(s):** US19930014334 19930205

**Also published as:**

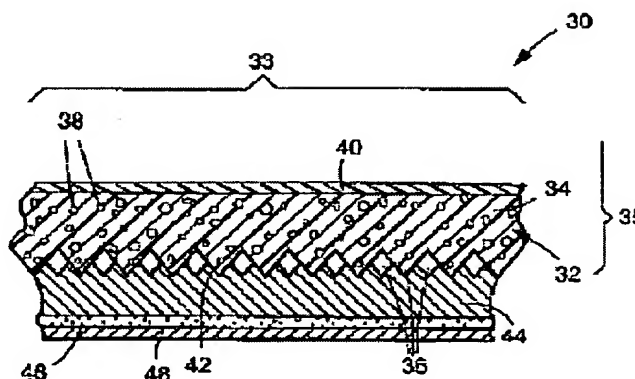
 EP0609880 (A)  
 US5272562 (A)  
 BR9400370 (A)  
 EP0609880 (B)

**Report a data error he**

**Abstract of JP6250006**

**PURPOSE:** To obtain a retroreflective article which accelerates retroreflection and has high daytime lightness by including a sheet having a retroreflection region having many cube corner elements and opaque pigment particles having the lightness improving property dispersed in the retroreflection region of the sheet.

**CONSTITUTION:** Thus retroreflective article 30 is provided with a cube corner sheet 32 having the retroreflection region 33 in its front part 35. The front part 35 consists of body parts 34 and the many cube corner elements 36 projecting from the body parts 34. The opaque pigment particles 38 having the lightness improving property are dispersed over the entire part of the cube corner sheet 32. The cube corner sheet 32 may be provided with a covering film 40 to protect the cube corners against UV rays and corrosion. The rear surfaces of the cube corner elements 36 are so formed as to have a boundary with a reflection material, such as metal, or a material having the refractive index different from the refractive index of the polymer material of the cube corner elements 35, for example, air, in order to accelerate the retroreflection.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-250006

(43)公開日 平成6年(1994)9月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 B 5/124

識別記号

庁内整理番号

9224-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 発明の数4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-12748

(22)出願日 平成6年(1994)2月4日

(31)優先権主張番号 0 1 4 3 3 4

(32)優先日 1993年2月5日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニユ  
ファクチャリング カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター  
(番地なし)

(72)発明者 ジェームズ カーチス コダーレ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター  
(番地なし)

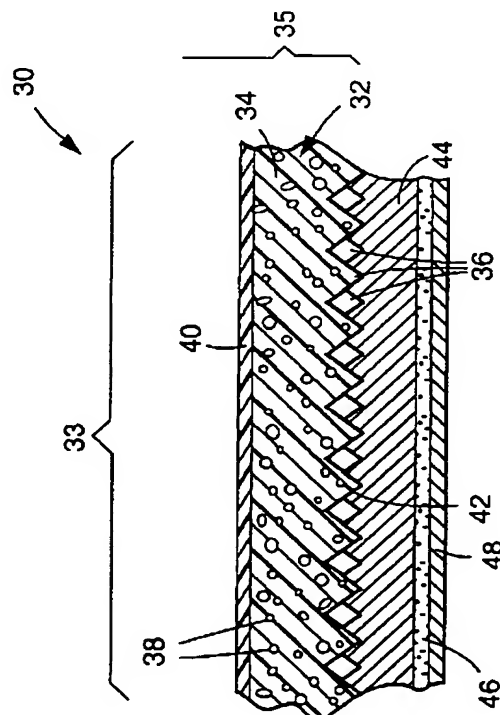
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 キューブコーナー再帰性反射物品

(57)【要約】

【目的】 再帰性反射を促進し、且つ昼間の明度の高い再帰性反射物品を提供する。

【構成】 体部分と該体部分から突出する多数のキューブコーナー要素とを有する再帰性反射領域を含む前部を有するシート、並びに前記シートの前部分の再帰性反射領域に分散された明度改善性を有する不透明顔料粒子、を有する再帰性反射物品。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 体部分と該体部分から突出する多数のキューブコーナー要素とを有する再帰性反射領域を含む前部分を有するシート、並びに前記シートの前部分の再帰性反射領域に分散された、明度改善性を有する不透明顔料粒子；を含んで成る再帰性反射物品。

【請求項2】 前記不透明顔料粒子が、カラーインデックスピグメントホワイト (Colour Index Pigment White 1, 4, 5, 6, 7, 11, 12、ピグメントブラウン (Pigment Brown) 24、ピグメントイエロー (Pigment Yellow) 34, 35, 37, 53, 161, 184、並びにこれらの組合せから成る群から選択される、請求項1に記載の再帰性反射物品。

【請求項3】 前記不透明顔料粒子が二酸化チタン顔料粒子を含む、請求項1又は2に記載の再帰性反射物品。

【請求項4】 再帰性反射物品が蛍光昼光色を示す、請求項1～3のいずれか1項に記載の再帰性反射物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、(1)卓越した昼光を提供するキューブコーナー再帰性反射物品、及び(2)その製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】再帰性反射物品は、入射光を光が来た方向にもどす能力を有する。このユニークな能力が交通信号での再帰性反射物品の広範な使用を導いた。夜間、自動車のヘッドライトからの光はこの物品により再帰性反射されて信号についての情報を運転者に示す。昼間、通過する運転者に容易に注目される信号を形成するために十分な昼間明度を再帰性反射物品が有すれば、昼間の運転者は同じ情報に開知するようになるであろう。従って、再帰性反射物品の目下の目標は、夜間の良好な再帰性反射及び昼間明度を示し、物品が、1日の内のいつでも通過する運転者に容易に注目されるようにすることである。

【0003】一般に使用されそして良好な性能を有する再帰性反射物品の例は、キューブコーナー再帰性反射シートである。キューブコーナー再帰性反射シートは、入って来る光を再帰性反射するために多数のキューブコーナー又はプリズム要素を用いる。各キューブコーナー要素は1つの頂点で交る3個の平らな面を有する。各要素の基部に、キューブコーナー要素をシート状に一体化するシート状体部分(陸としても知られている)が存在する。再帰性反射される光は典型的にはカバー層を通してシートに入り、体部分を通過してキューブ表面に当たり、そして光がシートに入って来た方向に反射される。体部分又はキューブコーナー要素に染料又は透明顔料を導入することにより、キューブコーナーシートに色を与えられる。

【0004】非常に一般的なキューブコーナー再帰性反射シートは、反射性反射を促進するためにキューブコーナー要素の背側に適用された金属製コートに有する(例えば、米国特許No. 3, 684, 348を参照のこと)。金属製コートはシートの再帰性反射性能を改良することができることが知られているが、金属製コートが昼間明度に有害な効果を有することも知られている。しばしばアルミニウムである金属製コートはシートに不所望の灰色の昼間色を付与し、信号上の情報を一層読みにくくする。この欠点が、金属製コートを有するキューブコーナーシートを、良好な昼間明度を必要とする信号に使いにくくしている。

【0005】金属コートを有するキューブコーナーシートの昼間明度を改良するため、米国特許No. 4, 801, 193の発明者は、キューブコーナー要素の背側から金属コートの大部分を除去する方法を開発した。この除去は、格子状パターンの金属コートの小部分に第二のコート材料を重ねし、そして次にコートされたキューブコーナー要素を溶剤に暴露して重ねられていない領域から金属コートを除去することにより達成される。格子状の金属コートが生ずる。

【0006】次に裏打ち要素が、格子状シートの背側に接着されるが、しかし金属コートが除去されている領域にわたってキューブコーナー要素から離れる。この特許が開示するところによれば、周囲光の中でシートを観察する場合、キューブコーナー要素の背側の残留金属を示す灰色の格子模様が見られる。金属コートが除去されている領域に特徴的な格子線間のより明るい領域が示される。

【0007】キューブコーナーシートにおける昼間明度を改良するための他の既知の方法は、キューブコーナーシートの基層中に白色光を散乱する不透明顔料粒子を入れることを含む。この方法は再帰性反射を促進するために金属コートに頼らず、むしろ、多数の密封された空気室を有し、これは、湿分、汚れなどの妨害を伴わないで空気がキューブコーナー要素の背側と界面を形成することを可能にする。この構造を有する再帰性反射物品が図1に示されており、ここで番号10は再帰性反射物品を示す。

【0008】再帰性反射物品10は、キューブコーナー要素14及び体部分16を有するキューブコーナーシート12を含む。体部分16はなめらかな表面18を有し、これを通して光(例えば自動車のヘッドライトからの光)が矢印20及び21の方向に通過する。入射光20はキューブコーナー要素14の表面に当たり、そして光が来た方向21に反射される。密封された空気室22中の空気はキューブコーナー要素14の背側と界面を形成し、入射光の再帰性反射を促進する。密封された室22は、結合領域24においてシート12に固定された基層26により囲まれている。

【0009】再帰性反射物品10は、基層26中に分散された不透明の白色顔料粒子28を有することにより良好な昼間明度を示す。基層の結合領域24において、顔料粒子28が入射光を散乱し、観察者に比較的明るい昼光色を示す。キューブコーナー要素／空気界面はまた物品10の明度の改善を助ける。この種の構造を有する物品は長年にわたり3M社からスコッチライト（商標）ダイヤモンドグレート反射シートとして販売されている。

#### 【0010】

【発明の概要】本発明によれば、非常に良好な昼間明度を示す新規なキューブコーナー再帰性反射物品が提供される。本発明の再帰性反射物品は、体部及び該体部から突出した多数のキューブコーナー要素を有する再帰性反射領域を含む前部を有するシート；並びに該シートの前部の再帰性反射領域中に分散された、明度改善性を有する不透明顔料粒子；を含んで成る。

【0011】他の観点において、本発明は再帰性反射物品の製造方法を提供し、この方法は、多数のキューブコーナー要素を含有するシートの前部分の少なくとも再帰性反射領域に、明度改善性を有する不透明の顔料粒子を分散せしめる、ことを含んで成る。

【0012】ここで使用する用語として、「前部」は、再帰性反射物品の入射光が通過する部分を意味し、そして「再帰性反射領域」は、キューブコーナーシートの前部の部分であって、入射光を再帰性反射することができることを意味する。再帰性反射物品の前部の再帰性反射領域において、例えば体部分もしくはキューブコーナー要素中に、又はキューブコーナーシートの表面に置かれる覆いフィルム中に、あるいは前部のこれらの部分の組合せ中に、不透明顔料粒子を置くことができる。用語「明度改善性」は、不透明顔料粒子が分散されているシートの明度を改善する能力を有することを意味する。

【0013】本発明において、再帰性反射物品の前部の再帰性反射領域中に、明度改善性を有する不透明顔料粒子を分散せしめることにより、夜間の再帰性反射性を破壊することなく昼間明度を実質的に増加させることができることが発見された。明度改善性を有する不透明顔料粒子は入射光を拡散性に散乱することが知られており、そしてそれ故に、粒子は入射光を不規則に散乱させることにより再帰性反射性を溶剤に妨げることが予想された。しかしながらこれに反して、驚くべきことに、不透明顔料粒子の存在にも拘らず、本発明のキューブコーナー再帰性反射物品により良好な再帰性反射が得られることが発見された。

【0014】再帰性反射性を維持しながら明度を改善するのに加えて、驚くべきことに、蛍光着色されたキューブコーナーシートの前部中の不透明顔料粒子の分散により蛍光の有意な増加が達成され得ることが見出された。蛍光の改善は、昼間の観察者にとって蛍光再帰性反射物品を一層見やすいものとする。従って、本発明の蛍光物

品は、明度及び蛍光の両者の同時的改良を提供することにより、非常な見やすさを有することができる。

【0015】本発明の上記の及び他の利点並びに観点は、本発明の詳細な記載及び図面において一層十分に説明される。図面において、類似の部分を示すために類似の参照番号が使用される。しかしながら、記載及び図面は例示のためのみであり、本発明の範囲を不当に制限するものと解してはならない。

#### 【0016】

【好ましい態様の詳細な説明】本発明の好ましい態様を記載するに当たり、明確にする目的で特定の用語が使用されよう。しかしながら、本発明はそのように選択された特定の用語に限定されるものではなく、そしてこの様に選択された各用語は同様に機能するすべての技術的均等物を包含すると理解すべきである。

【0017】図2を参照して、再帰性反射物品30の1例が示されており、これは該物品30の前部35中に再帰性反射領域33を有するキューブコーナーシート32を含む。前記35は、体部分34及び該体部分34から突出する多数のキューブコーナー要素36を含む。キューブコーナーシート32の前記35にわたって、明度改善性を有する不透明顔料粒子38が分散している。示されるように、不透明顔料粒子38は体部34中に、及びシート32のキューブコーナー要素36中に存在してもよい。

【0018】覆いフィルム40を設けてキューブコーナー34を紫外線及び腐蝕から保護してもよい。明度改善性を有する不透明顔料粒子38はまた、覆いフィルム40に導入してもよい。しかしながら、典型的には、シート32を通る光路は覆いフィルム40を通る光路より有意に長いので、不透明顔料粒子はキューブコーナーシート32中に存在するのが好ましい。

【0019】一層長い光路は、再帰性反射シート中に使用される顔料粒子38の一層低い濃度を可能にし、そして一層の色の均一性を提供する。不透明顔料粒子は体部分34、キューブコーナー要素36及び覆いフィルム40の組合せ中に、あるいは再帰性反射シートの前部の他の層中に置くことができる。

【0020】再帰性反射を促進するため、キューブコーナー要素36の背側は反射材料（例えば金属）、又はキューブコーナー要素のポリマー材料とは有意に異なる屈折率を有する材料（例えば空気）と界面を接することができる。アルミニウム、銀又はニッケル等の金属を蒸着又は化学沈着することにより、ポリマー製キューブコーナー材料の背側に金属被覆42を置くことができる。

【0021】示されるように、金属被覆42に接して裏材料44を置くことができ、そして裏材料44に接着材層46を適用することができ、あるいは接着材層46を金属被覆42に直接適用することができる。再帰性反射材料30が基体、例えばパネル又は表示体（示してな

10

20

30

40

50

い)に接着されるまで接着剤46を覆うために剥離紙48を設けることができる。

【0022】図3は本発明の再帰性反射物品50の1つの具体例を示し、この場合キューブコーナー要素は空気と界面を接する。図2に示す反帰性反射物品30と同様に、物品50は不透明顔料粒子58を有し、これは明度改善性を有し、そして再帰性反射シート52の前部分55に分散している。シート52は体部分54及び該体部分54から突出したキューブコーナー要素56を有する。物品は、キューブコーナー要素56が空気と界面を接し、金属被覆と界面を接していない点において図2の態様と異なる。

【0023】キューブコーナー／空気界面は、密封された空気室57を設けることにより湿分、汚れ等から保護される。室57は、結合領域60において再帰性反射シート52に固定された基層59により規定される。結合領域60は物品50の前部55中の多数の再帰性反射領域53を規定する。基体59は、例えば米国特許No.

4,025,159に記載されているような既知の方法（引用により本明細書に組み入れる）を用いてシート52に固定することができる。

【0024】図4は、本発明の再帰性反射シートにおいて使用することができるキューブコーナー要素66の例を示す。各キューブコーナー要素66は頂点68で交わる3つの平らな表面67を有する。各キューブコーナー要素66の頂点68はキューブコーナー要素の基部の中心と垂直に提携していてもよく（例えば、米国特許No. 3,684,348を参照のこと）、又は米国特許No. 4,588,258に開示されているように基部の中心に傾いていてもよい。

【0025】多くのキューブコーナー構成（例えばさらに、米国特許No. 4,775,219、No. 4,243,618、No. 4,202,600、及びNo. 3,712,706を参照のこと）の内、米国特許No. 4,588,258に記載されているキューブコーナー再帰性反射シートが好ましい。なぜなら、これらは複数の視平面（viewing planes）間で広い角度の再帰性反射を提供するからである。これらの特許の各々の開示を引用により本明細書に組み入れる。

【0026】本発明の再帰性反射シートは一般に約75マイクロメートル（5ミル）～600マイクロメートル（24ミル）の厚さを有する。各キューブコーナー要素は典型的には約60マイクロメートル（2.4ミル）～200マイクロメートル（8ミル）の高さを有し、そして体部分は典型的には約25マイクロメートル（1ミル）～250マイクロメートル（25ミル）の厚さを有する。体部分及びオーバーレイフィルムは好ましくは実質的に滑らかな表面において界面を接し、光の分散を回避する。オーバーレイフィルムは典型的には約25マイクロメートル（1ミル）～125マイクロメートル（5

ミル）の厚さを有する。

【0027】本発明において有用な不透明顔料は一般に、1.8より大きな屈折率を有し、そしてNPIRI Raw Materials Data Handbook, Vol.4(1983)においてNational Association of Printing Ink Manufacturersにより不透明又は半透明とされるものを含む。好ましい不透明顔料は2.2より大きい屈折率を有し、そしてさらに好ましくは2.6より大きい屈折率を有する。明度改善性を有する不透明顔料の例は白色光を拡散性に反射する不透明顔料である。ここで、用語「光」は、およそ $4 \times 10^{-7}$ メートル～ $7.7 \times 10^{-7}$ メートルの可視範囲の電磁波を意味する。

【0028】白色光を反射する顔料はカラーインデックス（C.I.）中でピグメント・ホワイト（pigment white）と称される。本発明における使用に適する白色不透明顔料には次の無機顔料：亜鉛性顔料、例えば酸化亜鉛、硫化亜鉛、及びリトポン；酸化ジルコニウム；酸化アンチモン；並びに二酸化チタン。通常の形の二酸化チタンが好ましい不透明顔料である。シートの明度を増強するために使用することができる白色不透明顔料の例にはカラーインデックスにより特定される次のものが含まれる。

【0029】ピグメント・ホワイト 1 C.I. 77597

塩基性 炭酸塩 白色鉛

ピグメント・ホワイト 4 C.I. 77947 酸化亜鉛

ピグメント・ホワイト 5 C.I. 77115 リトポン

ピグメント・ホワイト 6 C.I. 77891 二酸化チタン

ピグメント・ホワイト 7 C.I. 77975 硫化亜鉛

ピグメント・ホワイト 11 C.I. 77052 酸化アンチモン

ピグメント・ホワイト 12 C.I. 77990 酸化ジルコニウム

明度改善性を有しそして本発明において使用することができる他の不透明顔料には次の顔料が含まれる。

【0030】ピグメント・ブラウン 24 C.I. 77310

チタン、クロム及びチタンの酸化物

ピグメント・イエロー 34 C.I. 77603 硫クロム酸鉛

ピグメント・イエロー 35 C.I. 77205 硫化亜鉛

ピグメント・イエロー 37 C.I. 77199 硫化カドミウム

ピグメント・イエロー 53 C.I. 77788 チタン、ニッケル及びアンチモンの酸化物

ピグメント・イエロー 161 C.I. 77895 チタン、ニッケル及びニオブの酸化物

ピグメント・イエロー 184 バナジン酸ビスマス及びモリブデン酸ビスマス

【0031】上記の顔料の組合せを用いることもできる。本発明において使用される顔料粒子は好ましくは約0.1～5マイクロメートル、さらに好ましくは約0.5～2マイクロメートルの範囲の平均サイズを有する。

不透明顔料として二酸化チタンが使用される場合、その平均サイズは典型的には約0.2~0.3マイクロメートルである。顔料粒子の量は、例えば、顔料粒子の組成、顔料粒子のサイズ、キューブコーナー要素のサイズ及び幾何学形状、前部の厚さ、シートの色、及び再帰性反射物品の最終用途により異なる。

【0032】しかしながら一般に、顔料粒子は、約0.0001~0.75体積%、そして典型的には約0.0002~0.075体積%、そしてさらに典型的には0.005~0.05体積%の範囲で、再帰性反射シート10の前部に分散している。再帰性反射物品によって均一な色、明度及び再帰性反射性が示されるように、顔料粒子は好ましくは再帰性反射シートの前部の全体に均一に分配される。

【0033】再帰性反射物品は、シートの前部に染料又は透明顔料を導入することにより着色することができる。この染料又は透明顔料は例えば、体部分、キューブコーナー要素、オーバーレイフィルム、又はこれらの組合せ中に置くことができる。再帰性反射物品はまた、オーバーレイフィルムのいずれかの側に染料又は透明顔料20を含有するインキを適用することにより着色することができる。

【0034】特定の選択される染料又は透明顔料は、言うまでもなく、再帰性反射シートの望ましい色、及びキューブコーナーシートのポリマー組成に依存する。選択される染料又は透明顔料は物品の再帰性反射性に不都合な効果を有すべきでなく、そして物品の昼間明度を実質的に妨げるべきでない。

【0035】本発明における使用のために適当な染料の例には次のものが含まれる。

バイオレット：C.I. ソルベントバイオレット13, 31, 32, 33及び36；

ブルー：C.I. ソルベントブルー94, 97, 101 及び121；並びにC.I. ディスパーズ・ブルー60及び198；

グリーン：C.I. ソルベントグリーン3, 26及び28；

イエロー：C.I. ソルベントイエロー93, 112, 113, 128, 129, 130 及び163、並びにC.I. ディスパーズイエロー54, 64及び160；

オレンジ：C.I. ソルベントオレンジ60, 68, 72及び86、並びにC.I. ディスパーズオレンジ47；並びに

レッド：C.I. ソルベントレッド52, 111, 117, 135, 138, 139, 169, 195 及び207、並びにC.I. ディスパーズレッド5。

【0036】これらの染料は、次の会社の1又は複数から入手することができる：BASF Corporation, Bayer A G, Color Chem International、及び三菱化学工業。蛍光染料、例えばチオキサントン染料、チオインジゴ染料、ベンゾキサゾールクマリン染料又はペリレンイミド染料と同様に、Color Chem Industrial からのAm a p l a s t V i o l e t P Kも有用であろう。これら

の染料を含有する再帰性反射物品は1992年6月10日公開のヨーロッパ特許出願No. 0, 489, 561に開示されており、その記載を引用により本明細書に組み入れる。前記染料及び／又は透明顔料の組合せを用いて色を提供することもできる。

【0037】本発明の色付き再帰性反射物品のために適当な透明顔料の例には次のものが含まれる：

バイオレット：C.I. バイオレット19, 23, 27

ブルー：C.I. ブルー15

グリーン：C.I. グリーン7, 10, 36

イエロー：C.I. イエロー93, 109, 128

オレンジ：C.I. オレンジ43, 46

レッド：C.I. レッド177, 179, 206

【0038】これらの透明顔料は次の1又は複数の会社から入手可能である：Ciba-Geigy Corporation, BASF Corporation, Sandoz Chemicals, Sun Chemicals, Hoechst Celanese 及びMiles Incorporated。再帰性反射シートを着色する場合、着色された層の前方の物品中に不透明顔料を導入しないことが好ましい。好ましくは、不透明顔料粒子は、染料又は透明顔料と同じ層中の再帰性反射物品の前部に導入するのが好ましく、そして着色層の後に（すなわち、キューブコーナー要素の背側に）導入するのがさらに好ましい。着色された層の前に顔料粒子を置くのは好ましくない。なぜならこれにより色の飽和が希釈されるからである。

【0039】本発明の再帰性反射物品のためのキューブコーナーシートはポリマー組成物を有することができる。キューブコーナーシートを形成するために有用なポリマーには、可視光に対して透過性でありそして顔料粒子に相容性であるポリマーを含む。染料が使用される場合、ポリマーはまた選択された染料とも相容性であるべきである。相容性であるためには、ポリマーは好ましくは、顔料（及び染料）が再帰性反射物品の内部から動き又はブルーミングすることを許容しない。

【0040】本発明の再帰性反射シートにおいて使用することができるポリマーの例にはポリカーボネート、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルメタクリレート、例えばポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ビニルポリマー、ポリウレタン、セルロースエステル、フルオロポリマー、ポリオレフィン、イオン性コポリマー、及びエチレン又はプロピレンとアクリル酸、メタクリル酸又は酢酸ビニルとのコポリマーが含まれる。この様なポリマーの組合せを用いることもできる。

【0041】例えば、キューブコーナーシートは複数のポリマーのブレンドから作ることができ、あるいはキューブコーナー要素及び体部分は異なるポリマーから作ることができる。さらに、体部分は同一の又は異なるポリマーの複数の層を含んで成ることができる。ポリカーボネートは強靱で耐久性を有するため、本発明のキューブコーナーシートのために好ましいポリマーである。

【0042】再帰性反射シートのためのオーバーレイフィルムは、キューブコーナースートのそれと同様なポリマーから作ることができ、典型的には、紫外線（UV）に対して安定で且つ良好な接着耐性を有するもの、例えばアクリルポリマー（例えば、ポリメチルメタクリレート）及びコポリマーである。オーバーレイフィルムにUV安定剤を添加することもできる。

【0043】キューブコーナースートは、例えば米国特許No. 5, 122, 902、No. 4, 938, 563、No. 4, 895, 428、No. 4, 703, 999、No. 4, 601, 861、No. 4, 576, 850、No. 4, 588, 258、No. 4, 025, 159、No. 3, 935, 359、No. 3, 811, 983、及びNo. 3, 810, 804に開示されているような既知の技法に従って作ることができる。顔料粒子は、ポリマーへの顔料の導入のための既知の方法を用いて再帰性反射物品の前部に分散させることができる。例えば、顔料粒子をポリマーに配合するために2軸押出機を用いることができる。

【0044】本発明の反帰性反射粒子は特に鉄道沿線の標示、自動車やトレーラー、特に大形トラック及びトラックトレーラーに配置することができる。改良された昼間可視性のため、この物品は前記の用途のために非常に有用である。

【0045】

【実施例】本発明の特徴及び利点を次の実施例によりさらに説明する。しかしながら、実施例はこの目的のためのものであり、特定の使用される特定の成分及び量並び\*

\*に他の条件及び詳細は本発明の範囲に限定するものと解すべきでない。

【0046】例C1～C2及び1～14. キューブコーナースート再帰性反射シート二次加工するのに使用するために平らな着色シートを調製した。まずR-960型二酸化チタン顔料（E. I. DuPont De Nemours and Company、ウイリントン、デラウェア）とMakrolon 2407ポリカーボネートペレット（Miles Inc.、ピッツブルグ、ペンシルバニア）とをペイント振とう機中で混合することにより着色シートを調製した。

【0047】ポリカーボネート樹脂と混合した二酸化チタン顔料の量は0体積%～0.048体積%（0.16重量%）であった。次に、この混合物をオープン中で125℃（257°F）にて一夜乾燥し、そして滑らかな2面を有するシートに押出し、そして次にこれを約30cm×30cmの片に切断した。押出中の熔融温度は約250℃（483°F）であり、そしてダイ温度は約285℃（545°F）であった。

【0048】押出したシートを下の表1に示す。製造されたシートは約51マイクロメートル（2.0ミル）～約122マイクロメートル（4.8ミル）を有していた。シートを製造するために、30.5cm（12インチ）のフラットシートダイに連結した3.18cm（1.25インチ）Killion（商標）単軸押出機（Killion Extruders, Inc. シーダーグローブ、ニュージャージー）を用いた。

【0049】

【表1】

平らなシート	二酸化チタン（体積%）	ポリカーボネート（体積%）	およそのシート厚（マイクロメートル）
A	0.000	100.0000	102
B	0.0075	99.9925	53
C	0.0012	99.9880	121
D	0.0150	99.9850	52
E	0.0240	99.9760	119
F	0.0300	99.9700	52
G	0.0300	99.9700	122
H	0.0480	99.9520	108

【0050】表1に示す切断されたシートを重ね、そしてエンボスしてキューブコーナースート再帰性反射シートを製造した。「ブランクスタック」と称する各組合せのために2枚のシートを用いた。各ブランドスタックを段プレスを用いてエンボスして一方の側にキューブコーナ要素を形成しそして反対側に平らな表面を形成した。エン

ボス操作は、約188℃（370°F）の温度への約5分間の前加熱、これに続く約20秒間のエンボス、及び約8分間の冷却を含んだ。

【0051】段プレスは、米国特許No. 4, 588, 258の教示に従ってわずかに傾いた3面キューブコーナ要素を生成するパターンを有していた。キューブコー

ナー配列は3セットの相互に交るV-形溝を有し、キューブコーナー要素の側表面の基縁は共通の基面に存在する。キューブコーナー要素はこの配列内でマッチした対として配置し、マッチした要素は相互に関して180度回転したものであった。各対のキューブコーナー要素の光軸は相互の方に8.15度回転した。キューブコーナー要素の頂点から基面までの距離は約0.0889ミリメートル(mm)であった。

【0052】例1~6においては、二酸化チタン含有シート(シートB~H)がキューブコーナー要素及び体部の少部分を構成し、そして透明なポリカーボネートシート(シートA)がキューブコーナーシートの体部分の主たる部分を構成するようにブランクスタックを配置した。

【0053】例7においては、ブランクスタックが逆の配置を有し、二酸化チタン含有シートが体部分の主たる部分を構成し、そして透明なポリカーボネートシートがキューブコーナー要素及び体部分の少部分を構成した。キューブコーナー再帰性反射シートを製造した後、コートされたキューブコーナー要素の背側に蒸着されたアルミニウムの90ナノメートル(nm)の厚さの層を有した。アルミニウム被覆は、抵抗型熱源を有する実験室ペルジューコーターを用いて適用した。

【0054】エンボス加工されたキューブコーナーシートの顔料を含む部分の光路を、顔料を含むキューブコーナー要素に入りそしてそこから出る光が動く全距離プラスシートの体部分の顔料を含む部分を通る光路の長さを取るにより計算した。例えば、シートが、1016マイクロメートル(4ミル)の厚さの顔料を含む体部分を有する88.9マイクロメートルの高さのキューブコーナー要素を有する場合、光路の長さは383マイクロメートルである。光路は、マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )単位のパラメーター(光路 $\times\text{TiO}_2$ の体積%)を与える

ために、顔料の体積%により乗じられる。このパラメーターは明度の増加に対応することが見出された。

【0055】キューブコーナーシートの明度を、標準化された試験ASTM E 1349-90に従って分光色度計を用いて測定した。明度はルミナンス係数Y(Luminance Factor Y)(LFY)と称するパラメーターにより表現され、これは完全拡散反射体に対する被験サンプルの明度として定義される。LFYを決定するのに0度照明及び45度円周視検(circumferential viewing)を用いた。LFY値は0~100であり、ここで0のLFY値は完全黒色を表わしそして100のLFY値は完全白色を表わす。

【0056】本発明のキューブコーナー再帰性反射物品により50より大きい(そしてさらに70より大きい)LFY値が示された。比較例(C-1及びC-2)の透明な、無顔料のシートのLFY値、並びに本発明のシートのLFY値を用いて、LFYゲイン%を計算した。各例のLFYゲイン%を後記の表に示す。再帰性反射の係数 $R_s$ で表現されるシートの再帰性反射性を、標準化された試験ASTM E 810-91を用いて決定した。

【0057】 $R_s$ 値は、平らな再帰性反射表面積に対するその光度(luminous intensity)の係数の比率であり、そしてキャンギラ/ルクス/平方メートルの単位( $\text{cd} \cdot \text{lx}^{-1} \cdot \text{m}^2$ )として表現される。600より高い $R_s$ 値は本発明の再帰性反射物品により容易に得られ、この物品はさらに30以上のLFY値を示す。 $R_s$ の測定は $-4^\circ$ の流入角及び $0.2^\circ$ の観察角において行われる。下の表に示す $R_s$ 値は $0^\circ$ の回転角での1つの測定値と $90^\circ$ の回転角での1つの測定値との平均である。

【0058】

【表2】



13

14

例	使用したシート体、キューブ	TiO <sub>2</sub> (体積%)	光路(μm) ×TiO <sub>2</sub> 体積(%)	R <sub>A</sub> (cd・lx <sup>-1</sup> ・m <sup>-2</sup> )	LFY(%) ゲイン <sup>(1)</sup>
C-1	A, A	0.0000	0.0000	1476	0
1	A, B	0.0075	0.0169	1158	446.6
2	A, D	0.0150	0.0334	1004	670.8
3	A, C	0.0120	0.0432	876	803.4
4	A, F	0.0300	0.0668	684	923.0
5	A, E	0.0240	0.0858	485	1068.9
6	A, G	0.0480	0.1739	163	1334.8
7	H, A	0.0480	0.1036	352	1213.7
(1) LFYゲイン(%)はベースLFY値 3.2から計算した。 ベースLFY値は例C-1のLFY値である。					

【0059】表2のデータが示すところによれば、白色顔料負荷レベルの増加がアルミニウムでコートされたキューブコーナースートのLFY値を劇的に増加させ、他方シートはなおR<sub>A</sub>値で示されるように有意に再帰性反射性である。例C-2及び8～14を前記のようにして調製しそして試験したが、キューブコーナースートの\*

\*裏側は、90nmの厚さのアルミニウム層の代りに120nmの厚さの銀の層により蒸着被覆した。これらの例のデータを表3に示す。

【0060】

【表3】

例	使用したシート体、キューブ	TiO <sub>2</sub> (体積%)	光路(μm) ×TiO <sub>2</sub> 体積(%)	R <sub>A</sub> (cd・lx <sup>-1</sup> ・m <sup>-2</sup> )	LFY(%) ゲイン <sup>(1)</sup>
C-2	A, A	0.0000	0.0000	2175	0
8	A, B	0.0075	0.0169	1688	394.2
9	A, D	0.0150	0.0334	1434	627.1
10	A, C	0.0120	0.0432	1308	725.4
11	A, F	0.0300	0.0668	940	798.3
12	A, E	0.0240	0.0858	695	913.6
13	A, G	0.0480	0.1739	212	1157.6
14	H, A	0.0480	0.1036	553	1020.3
(1) LFYゲイン(%)はベースLFY値 5.9から計算した。 ベースLFY値は例C-2のLFY値である。					

【0061】表3のデータが示すところによれば、白色顔料負荷の増加は銀コートされたキューブコーナースートのLFY明度値を劇的に増加させ、他方シートはなお有意の再帰性反射性である。

【0062】例C-3及び15～17. これらの例は前記のようにして調製したが、しかし透明な不顔料ブランクの代りに透明蛍光ポリカーボネートblankを使用した。ポリカーボネート樹脂 (Makron Type 2

407) 中に0.45重量%のHostasol Red GC染料(Hoechst Celanese Corporation、ソマービル、ニュージャージー)に入れることにより透明蛍光シートを製造した。

【0063】染料含有樹脂を押出して127マイクロメートルの厚さの平らなシートを製造した。このシートを30cm×30cmに切断し、そして透明なポリカーボネートシート(例C-3)又は白色顔料含有ポリカーボネートシート(例15~17)上に重ねた。例15~17においてR-960二酸化チタン顔料の3つの異なるレベルを用いて3つの異なる白色顔料ポリカーボネートシートを製造した(表IVを参照のこと)。二酸化チタン顔料を含むシートの各々の1つを蛍光着色シートと組み合わせ、そしてそれらを前記の例に記載したようにしてエンボスした。

【0064】キューブコーナーシートの形成において、透明なシート(例C-3)及び顔料含有シート(例15\*

\*~17)を、パターンを有する定盤に対して置き、そして蛍光着色シートを平らな定盤に対して置いた。シートの各々の顔料含有部分の光路は347マイクロメートルと決定された。エンボス段階に続き、例C-1及び1~7において記載したように、キューブコーナーシートを90nm厚のアルミニウム層により蒸着コートした。

【0065】 $R_A$ 及びLFYの測定に加えて、600~620ナノメートルの光の範囲で最大分光反射係数(MSRF)を、標準化された試験ASTM E 991-90に従ってHunter Labscan 6000-0°/45°分光色度計を用いて測定した。MSRFは蛍光検体から反射及び放射されたスペクトル輻射と、同様に照射された完全反射拡散体から反射されるスペクトル輻射との比率である。 $R_A$ 、LFY及びMSRFに関するデータを表4に示す。

【0066】

【表4】

例	TiO <sub>2</sub> (体積%)	$R_A$ (cd · lx <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup> )	LFY(%) ゲイン <sup>(1)</sup>	600-620 におけるMSRF (ナノメートル)
C-3	.0000	780	00	47
15	.0120	427	39	70
16	.0240	279	57	81
17	.0480	96	77	91
(1) LFYゲイン(%)はベースLFY値16から計算した。 ベースLFY値は例C-3のLFY値である。				

【0067】表4のデータが示すところによれば、シートの前部に導入された白色顔料粒子を有し、そしてアルミニウム蒸着裏地を有する、蛍光着色されたキューブコーナーシートは、実質的に改良された明度、良好な再帰性反射性及びMSRFの顕著な改善を示す。MSRFのゲイン%の部分は、色の明度を増加させる二酸化チタン顔料に帰することができる。しかしながら、MSRFのゲインの部分は蛍光の増加に帰することができる。

【0068】このことを示すため、ASTM E 1240 47-88に従って、赤色PMMAフィルムをLab Scan II光源とサンプル検体との間に挿入した。この

試験を用いて、赤色PMMAフィルムを伴う又は伴わない特定の波長におけるMSRFを比較することにより蛍光を検出した。この試験における赤フィルターの使用が励起光波長を除去し、そしてそれ故に蛍光シートが非蛍光性にされた。赤フィルターを伴う及び伴わないLFY及びMSRFに関するデータを表5に示す。MSRFの差は、フィルターなしで得られた結果から赤フィルターを用いて得られた値を差引くことにより決定された。

【0069】

【表5】

17			18			
例	LFY W/O 赤フィル ター ( $\mu\text{m}$ )	LFY W/ 赤フィル ター ( $\mu\text{m}$ )	LFY 差 ( $\mu\text{m}$ )	MSRF W/O 赤フィル ター	MSRF W/ 赤フィル ター	MSRF 差
C-3	19.54	5.83	13.71	59.77	9.93	49.84
15	24.80	11.83	12.97	80.69	28.14	52.55
16	28.23	15.09	13.14	94.21	37.68	56.53
17	31.42	18.15	13.27	103.81	45.59	58.22

【0070】表5のデーターが示すところによれば、これらのアルミニウム蒸着コート蛍光シートについて、LFYの差は比較的一定に維持された（明度が増加しなかった）が、MSRFの差は不透明顔料の量の増加と共に有意に増加した。MSRFの差の増加は、蛍光の有為な増加が存在することを示している。ASTMは、MSRFの差が1%より大であれば蛍光の増加が有意であるこ\*

\*とを示している。

【0071】例C-4及び18~20. これらの例は、例C-3及び15~17に記載されているようにして調製されそして試験されたが、シートの裏側は銀の120nmの厚さの層によりコートした。

【0072】

【表6】

例	TiO <sub>2</sub> (体積%)	R <sub>A</sub> ( $\text{cd} \cdot \text{lx}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	LFY(%) ゲイン <sup>(1)</sup>	600-620 (ナノメートル) におけるMSRF
C-4	.0000	1188	00	72
18	.0120	686	52	117
19	.0240	399	68	129
20	.0480	128	87	143
(1) LFYゲイン(%)はベースLFY値22.2から計算した。 ベースLFY値は例C-4のLFY値である。				

【0073】表6のデーターが示すところによれば、シートの前部に導入された白色顔料粒子を有しそして銀蒸着裏地を有する蛍光着色キューブコーナシートは、実質的に改良された明度、良好な再帰性反射性、及び類似の顔料不含有品に対して良好な蛍光を示す。これらのシートはまた、蛍光が改良されるか否かを決定するためにASTM E 1247-88に従って試験した。この後者の試験において、LFYの差は17.39~18.95の範囲にあり、そしてMSRFの差は例C-4と例20との間で約8%増加し、これにより蛍光の有意な増加が示された。

【0074】例C-5及び21~23. これらの例は、例C-4及び18~20に記載したようにして調製され

そして試験されたが、キューブコーナ要素の背側をアルミニウム蒸着コートしなかった。むしろ、その中に分散した二酸化チタン顔料を有するポリエステル基層(40.6マイクロメートル厚さ)を熱的にキューブコーナシートに結合させて、約4mmのサイズの多数の六角形の密封空気室を形成した。こうして得られるキューブコーナシートは、前部に、結合領域により囲まれた多数の再帰性反射領域を有していた(例えば、図3を参照のこと)。シートを前記のようにして試験し、そしてR<sub>A</sub>、LFYゲイン(%)及びMSRFのデーターを下

【0075】

【表7】

例	TiO <sub>2</sub> (体積%)	R <sub>A</sub> (cd · lx <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup> )	LFY(%) ゲイン <sup>(1)</sup>	600-620 (ナノメートル) におけるMSRF
C-5	.0000	441	00	120
21	.0120	258	11	130
22	.0240	153	16	139
23	.0480	48	25	150
(1) LFYゲイン(%)はベースLFY値34.3から計算した。 ベースLFY値は例C-5のLFY値である。				

【0076】表7のデーターが示すところによれば、蛍光着色キューブコーナースシート（シートの前部に導入された白色顔料粒子及び背側にシールされた基層を有する）は改良された明度、良好な再帰性反射性、及び類似の顔料不含物品に対して良好な蛍光を示す。これらのシートはまた、蛍光が改良されたか否かを決定するために

ASTM-1247-88に従って試験した。LFYの差は15.10~15.87の範囲であり、そしてMSRFの差は例C-5と例23との間で約4%増加し、これによって蛍光の有意な増加が示された。

【0077】この発明は、その本質及び範囲を逸脱することなく種々の変更をとることができよう。従って、本発明は前記のように限定されるべきではなく、特許請求の範囲及びその均等の範囲により管理されるべきである。

【図面の簡単な説明】

\*【図1】図1は、従来技術のシート10の断面図である。

【図2】図2は、本発明の再帰性反射物品30の断面図である。

【図3】図3は、本発明の再帰性反射物品50の他の態様の断面図である。

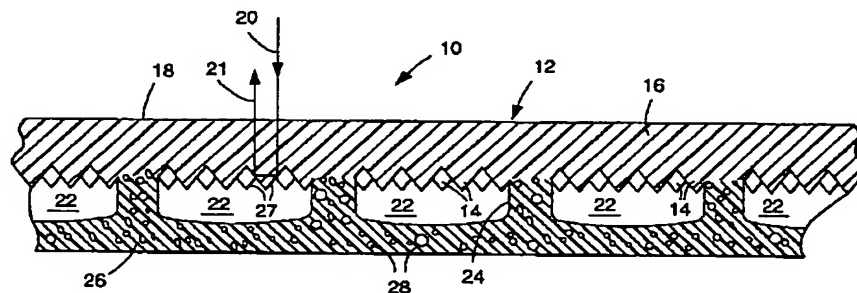
【図4】図4は、再帰性反射シート中のキューブコーナ要素66の背側の底面図である。

【符号の説明】

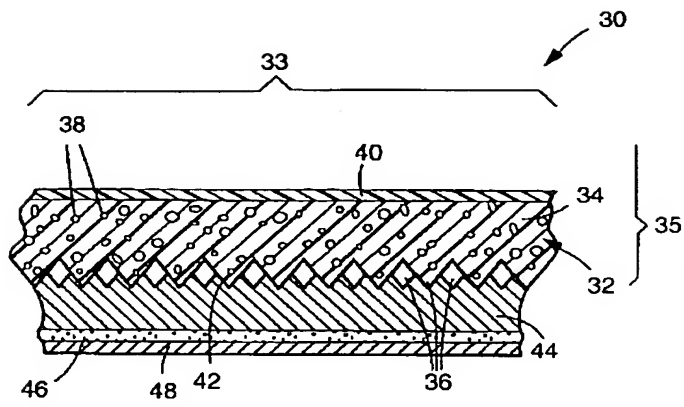
- 30…再帰性反射物品
- 32…キューブコーナースシート
- 33…再帰性反射領域
- 34…体部
- 35…前部
- 36…キューブコーナ要素
- 38…不透明顔料粒子

\*30

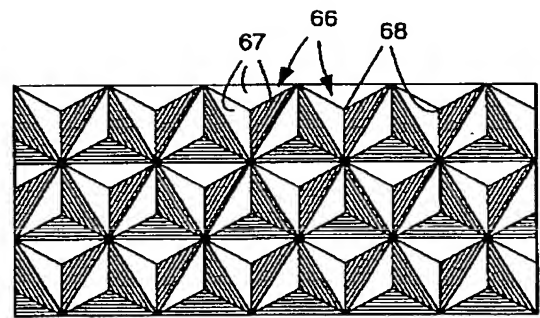
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

